

球形主体分子的包结性能及其在制备 有机非线性光学材料中的应用

郭文生* 郭 放 邓 敏 葛春华 刘祁涛

(辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

花晓晴 白吉玲

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

田之悦 王树春 郑启泰

(中国医学科学院药物研究所 北京 100050)

摘要 提出了球形主体分子的设计思想,把具有球形结构的分子柏木醇(1)、马钱子碱(2)、三乙烯二胺(1,4-二氮-二环[2.2.2]辛烷)(3)作为主体分子,把酚类化合物,诸如苯酚(4)、邻甲苯酚(5)、间甲苯酚(6)、对甲苯酚(7)、对氯苯酚(8)和对硝基苯酚(11)等作为客体分子,进行了主客体分子相互作用实验.采用粉末 X 射线衍射、 ^1H NMR 等分析手段确认了包结化合物的形成及主客体分子的摩尔比.摩尔比(H/G)分别为(1)+(4) 1:1, (1)+(5) 1:1, (1)+(6) 1:1, (1)+(7) 1:1, (1)+(11) 1:2; (2)+(11) 1:1; (3)+(4) 1:2, (3)+(5) 1:3, (3)+(6) 1:2, (3)+(7) 1:2, (3)+(8) 1:2, (3)+(11) 1:2.对典型包结化合物的单晶,诸如柏木醇和邻甲苯酚、马钱子碱和对硝基苯酚以及三乙烯二胺和对硝基苯酚,进行了四圆 X 射线衍射结构分析,结果表明,包结化合物的堆砌结构特征随主体分子的体积大小而改变,从隧道型如(1)+(5)和(2)+(11)转变为夹层型如(3)+(11).用 Nd:YAG 激光测试晶体的 SHG 效应,结果表明,大部分包结物晶体具有非线性光学性质.

关键词 笼状包结化合物,球形主体分子,酚类客体化合物,SHG 效应

Inclusion Properties of Ball - Shaped Clathrate Hosts and Its Application to Preparing Organic Non - Linear Optical Materials

GUO Wen - Sheng* GUO Fang DENG Min GE Chun - Hua LIU Qi - Tao

(Institute of Chemical Science & Engineering, Liaoning University, Shenyang, 110036)

HUA Xiao - Qing BAI Ji - Ling

(Dalian Institute of Chemical Physics, State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian, 116023)

TIAN Zhi - Yue Wang Shu - Chun ZHENG Qi - Tai

(Institute of Medical Material, Chinese Academy of Medical Sciences, 100050)

Abstract This paper introduces design idea of spherical clathrate hosts which uses cedrol (1), brucine (2), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (3) endowed of ball-shaped rigid molecular backbone as host molecules and phenol-type molecules such as phenol (4), *o*-cresol (5), *m*-cresol (6), *p*-cresol (7), 4-chlorophenol (8), 4-methoxyphenol (9), 4-hydroxybenzaldehyde (10), 4-nitrophenol (11) and maleic

* E-mail: wensguo@lnu.edu.cn

收稿日期: 2000-03-28, 修回日期: 2000-09-02, 定稿日期: 2000-10-29, 国家自然科学基金(69778022), 辽宁省自然科学基金(9810301001)资助项目

(Received March 28, 2000. Revised September 2, 2000. Accepted October 29, 2000)

anhydride (12) used as guest molecules. We have carried out inclusion experiment using these hosts with phenol - type compounds. The formation of inclusion compounds were confirmed by means of powder XRD, and the molar ratios of inclusion compounds were determined by ^1H NMR, (1) + (4) 1 : 1, (1) + (5) 1 : 1, (1) + (6) 1 : 1, (1) + (7) 1 : 1, (1) + (11) 1 : 2; (2) + (11) 1 : 1; (3) + (5) 1 : 2, (3) + (6) 1 : 3, (3) + (7) 1 : 2, (3) + (8) 1 : 2, (3) + (9) 1 : 2, (3) + (11) 1 : 2 as results. The single crystal structure of a few typical inclusion compounds was determined by X - ray diffraction analysis and showed that the variation of architectural structure characteristic of inclusion compounds depends on the volume size of the host molecules from channel type as with (1) + (5) and (2) + (11) to intercalate as with (3) + (11). The SHG effect of the inclusion compound crystals was inspected by Nd:YAG laser and the results showed that a mass of prepared inclusion crystals exhibits non - linear optical property.

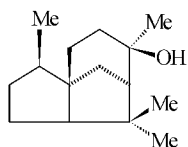
Key words inclusion compounds, spherical host molecule, phenol - type guest molecule, SHG effect

笼状包结化合物 (clathrate) 是超分子化学的一个重要分支, 也称之为固态超分子化学 (solid - state supramolecular chemistry) [1]. Weber 总结了笼状包结化合物的拓扑作用类型并提出了配位笼状包结化合物的概念 (coordination clathrate) [2]. 它包括主体分子既具有大体积的基本骨架, 又具有适当位置的能形成氢键的官能团. 主体分子与客体分子之间的相互作用, 除了拓扑相互作用的互补外, 它们之间还存在强的氢键作用的互补, 这对于稳定固态包结化合物起到重要作用 [2]. 屋脊形 [3], 剪刀形 [4], 轴 - 轮形 [5], 螯型 [6] 等相继出现的新主体分子系列均属配位包结化合物类型, 它们在固态状态下立体选择反应和光化学反应 [7] 以及对映体的光学拆分, 同分异构体的分离 [8] 等领域具有重要的应用.

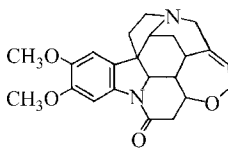
众所周知, 刚性球体堆砌时, 球体之间必然存在

空隙. 基于这种特点, 我们设计中选择了球形主体分子, 这种主体分子是刚性的, 而且具有形成氢键的官能团. 我们的设计思想是主体分子凭借范德华力作用及球体间构筑的空间, 与客体分子形成拓扑互补. 此外, 主体分子还与客体分子形成氢键, 稳定了进入空间的客体分子, 形成的配位笼状包结物类型, 与 Weber 总结的配位笼状包结化合物类型 (C) 相似.

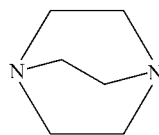
柏木醇是一个桥环型倍半萜天然产物, 具有刚性的球形结构, 带有一个可与客体分子形成氢键的羟基, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.31^\circ (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$; 马钱子碱也具有近似球状分子结构, 而且含有叔氮原子, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -79.3^\circ (c = 1.3, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, 具有与客体分子形成包结物的条件; 三乙烯二胺具有球形结构, 含有叔氮原子.



(1)



(2)



(3)

1 实验与结构解析

采用柏木醇 (1) m. p. 87, 马钱子碱 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) m. p. 176 ~ 178, 三乙烯二胺 (3) m. p. 158 ~ 160 作主体分子, 苯酚 (4) m. p. 40 ~ 42, 邻甲基苯酚 (5) m. p. 32 ~ 34, 间甲苯酚 (6) m. p. 8 ~ 10, 对甲苯酚 (7) m. p. 32 ~ 34, 对氯苯酚 (8) m. p. 43 ~ 45, 对羟基苯甲醚 (9) m. p. 54, 对羟基苯甲醛

(10) m. p. 115 ~ 116, 对硝基苯酚 (11) m. p. 114, 及马来酸酐 (12) m. p. 54 作为客体分子.

1.1 包结化合物的制备

称取等摩尔量的主客体分子, 置于 50 mL 锥形瓶中, 选择适当溶剂将其溶解后静置, 待晶体析出后过滤, 重结晶, 称重, 测熔点, 用 ^1H NMR 测定包结化合物的主客体分子摩尔比, 用四圆单晶 XRD 测定包结化合物的结构.

1.2 包结物单晶体的 X 射线衍射测试

1.2.1 (1) + (5) 包结物单晶 X 射线衍射结构分析用 R3m/ E 四圆衍射仪收集强度数据,Mo K 辐射,扫描,范围为 0°~ 23°,获得独立衍射点 1521 个,可观察点[$I \geq 3 \sigma(I)$]为 1126 个.用 (SHELXTL - 86)直接法解析其结构,从 E 图上得到全部非氢原子坐标.经最小二乘法修正结构参数,最终可靠因子 $R_f = 0.0622$.

1.2.2 (2) + (11) 包结物单晶用 R3m/ E 四圆衍射仪收集强度数据,Cu K 辐射,石墨单色器,扫描,掠射角 范围为 0°~ 57°,独立衍射点 1768 个,可观察点[$I \geq 3 \sigma(I)$]为 1666 个.用直接法 (SHELXTL - 86)解析晶体结构,从 E 图得到 21 个非氢原子位置,经交迭使用最小二乘法与差值 Fourier 综合法得到全部碳、氮、氧原子坐标,用几何计算法和差值 Fourier 综合法得到氢原子坐标.使用最小二乘法修正结构参数,最终可靠因子 $R_f = 0.0578$.

1.2.3 (3) + (11) 包结物单晶用 R3m/ E 四圆衍射仪收集强度数据,Mo K 辐射,石墨单色器,2 范围为 2°~ 48°,独立衍射点 1698 个,可观察点[$I \geq 3 \sigma(I)$]为 977 个.用直接法 (SHELXTL - 86)程序解析

分子结构.从 E 图得到 14 个非氢原子坐标,交迭使用最小二乘法与 Fourier 综合法得到 28 个碳、氮、氧原子坐标,用几何计算法和差值 Fourier 综合法得到氢原子坐标.使用最小二乘法修正结构参数,最终可靠因子 $R_f = 0.0625$.

1.3 包结物晶体的非线性光学性能的测试

将待测试的包结物晶体的样品和标准样品研磨成 100 mesh 的微粒.用打孔器在投影胶片上打孔,作成统一厚度的垫圈,夹在两片盖玻璃之间,将待测样品置于垫圈之中,用透明胶带固定,待测.采用美国 Spectra Physics 公司的 DCR - 2 Nd: YAG 激光器,输出的脉宽为 8 ns,中心波长为 1064 nm,脉冲照射测试样品与参照样品.

2 结果与讨论

2.1 包结化合物形成的表征

用 Bruker - Ac - 80 核磁共振仪测定包结化合物的 ^1H NMR 谱,确定其主客体分子的摩尔比.用 X4 熔点测定仪测定包结化合物的熔点,测试结果列于表 1.

表 1 主体分子(1)~(3)与客体分子包结物的摩尔比 G/ H和熔点()
Table 1 The molar ratios and melt points of inclusion compound formed by host(1)~(3) with the guests

		(1)	(2)	(3)
苯酚	(4)	1 1, 54~56	不形成	2 1, 114~115
邻甲苯酚	(5)	1 1, 43~44	不形成	3 1, 115~116
间甲苯酚	(6)	1 1, 48~49	不形成	2 1, 86~87
对甲苯酚	(7)	1 1, 56~58	不形成	2 1, 136~137
对氯苯酚	(8)	1 1, 60.5~62	不形成	2 1, 118~119
对羟基苯甲醚	(9)	1 1, 58~59	不形成	不形成
对羟基苯甲醛	(10)	1 2, 70~73	不形成	不形成
对硝基苯酚	(11)	1 2, 74~76	1 1, 165~167	2 1, 142~144
马来酸酐	(12)	1 1, 75~76	不形成	不形成

(2)与 2,4- 二硝基苯酚包结物,1 1(G/ H), m. p. 162~164

采用 PHILIPS - AUTO - 4X 粉末 X 射线衍射仪对主体分子(1)~(3)所形成的包结化合物以及部分客

体分子进行了粉末 X 射线衍射分析,分析结果列于表 2.

表 2 X射线粉末衍射数据

Table 2 The data of characteristic peaks of X- ray powder diffraction

化合物	特征峰 (θ , (I/I_0)
柏木醇 (1)	15.885(100) ,16.752(47.4) ,13.736(45.5) , 13.580(44.0) , 14.827(25.2)
(1) + 苯酚	16.63(100) ,15.94(84.7) ,10.42(52) , 11.40(51.7) ,14.05(39.3)
(1) + 邻甲酚	11.17(100) ,16.00(56.5) , 10.16(50.1) ,13.81(39.5) ,20.43(19.7)
(1) + 间甲酚	15.97(100) , 12.15(77.0) , 13.05(76.7) ,15.68(75.8) ,11.11(70.6)
(1) + 对甲酚	15.40(100) ,13.12(76.7) ,14.53(59.0) ,10.66(56.7) ,12.93(45.4)
(1) + 对氯苯酚	11.73(100) ,12.66(82.7) ,19.73(53.1) ,14.94(38.2) ,13.45(39.9)
(1) + 对羟基苯甲醚	12.49(100) ,15.65(84.6) ,5.85(61.0) ,13.02(56.3) ,11.13(55.7)
(1) + 对羟基苯甲醛	13.64(100) ,14.73(52.7) ,9.78(27.4) ,17.59(27.0) ,7.88(22.9)
(1) + 对硝基苯酚	13.60(100) ,11.38(91.9) ,11.89(80.5) ,9.74(70.2) ,14.73(68.9)
(1) + 马来酸酐	28.07(100) ,13.66(86.2) ,6.72(82.31) ,13.36(53.9) ,16.31(50.6)
马钱子碱 (2)	10.546(100) ,20.811(76.4) ,22.226(41.3) ,27.723(22.4) ,24.739(13.9)
对硝基苯酚	21.361(100) ,26.618(42.0) ,18.834(26.5) ,25.362(17.5) ,18.003(11.3)
(2) + 对硝基苯酚	13.622(100) ,14.615(70.8) ,16.113(49.2) ,11.221(20.5) ,22.626(10.0)
2,4- 二硝基苯酚	21.385(100) , 26.564(23.0) , 27.542(12.7) , 18.029(8.6) , 31.851(5.5)
(2) + 2,4- 二硝基苯酚	25.791(100) , 19.050(14.6) , 27.125(5.6) , 28.199(4.2) , 43.47(3.0)
三乙烯二胺 (3)	21.630(100) ,10.768(98.6) ,19.161(42.9) ,19.626(37.7) ,16.885(25.9)
(3) + 苯酚	8.613(100) , 17.902(49.1) , 20.569(40.5) ,16.736(31.4) ,24.877(13.2)
(3) + 邻甲苯酚	21.008(100) ,14.939(31.3) ,13.117(25.6) ,18.157(59.2) ,23.783(11.8)
(3) + 间甲苯酚	7.800(100) ,20.253(97.8) ,16.919(45.0) ,19.407(39.0) ,14.819(39.0)
(3) + 对甲苯酚	21.559(100) ,18.139(97.2) ,32.582(12.7) ,20.015(16.9) ,29.989(10.3)
(3) + 对氯苯酚	17.779(100) ,21.521(25.0) ,9.772(21.7) ,20.714(14.9) ,21.521(11.0)
(3) + 对硝基苯酚	26.569(100) ,19.541(78.9) ,14.263(51.2) ,17.493(50.8) ,15.986(50.5)

由表 2 可见,在各个包结系列中,主体分子 (1) ~ (3) 的衍射特征峰的位置和强度均不同于由它们各自形成的包结物的数值,包结物的数据又不同于客体分子的衍射特征峰数值;同时,在各包结系列之间,同一客体分子与不同的主体分子形成的包结物的衍射特征峰也彼此不相同.例如对硝基苯酚的特征衍射峰既不同于主体分子又不同于包结化合物,同时,与不同主体分子形成的包结物的特征峰也彼此不同.如果主客体分子是机械混合的话,在衍射图上将出现主客体分子的各自特征峰.这说明主客体

分子的分子间相互作用,形成了包结化合物,具有不同于主客体分子的新的包结物晶体结构.下面的包结物单晶结构分析的结果支持了这一结论.

2.2 包结物结构分析

主体分子与客体分子形成包结物 (1) + (5) ,(2) + (11) 以及 (3) + (11) 的晶体结构晶胞参数列于表 3.

主体分子 (1) ~ (3) 与客体分子 (5) ,(11) 包结化合物单晶 X 射线衍射的结构立体投影图和晶胞堆积投影图如图 1 ~ 6 所示.

表 3 主体分子 (1) 和 (1) + (5) ,(2) + (11) ,(3) + (11) 包结物晶胞参数

Table 3 The Parameters of Crystal cells of Host (1) and (1) + (5) ,(2) + (11) ,(3) + (11)

化合物	(1) + (5)	(2) + (11)	(3) + (11)
空间群	$P2_1$ (单斜)	$P2_1$	$P2_1$
晶胞参数	$a = 0.5989(1) \text{ nm}$	$a = 0.7893(4) \text{ nm}$	$a = 0.9964(3) \text{ nm}$
	$b = 1.8882(1) \text{ nm}$	$b = 1.4281(6) \text{ nm}$	$b = 0.8894(2) \text{ nm}$
	$c = 0.8983(3) \text{ nm}$	$c = 1.1828(7) \text{ nm}$	$c = 1.0778(3) \text{ nm}$
	$\beta = 104.78(1)^\circ$	$\beta = 110.01(4)^\circ$	$\beta = 99.63(2)^\circ$
晶胞分子数	2	2	2
晶胞体积	1.0158 nm^3	1.2529 nm^3	0.9416 nm^3

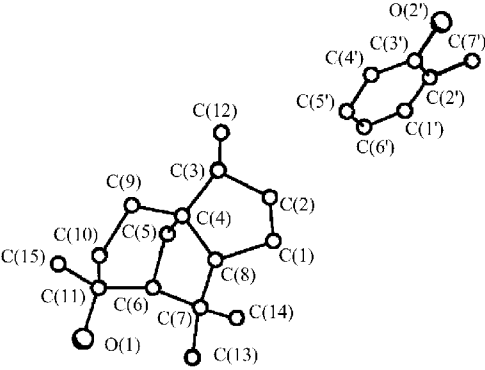


图 1 柏木醇(1)与邻甲基苯酚(5)包结物
单晶立体投影图

Fig. 1 Stereodrawing of the single crystal of the inclusion compound formed by cedrol (1) with *o*-cresol (5)

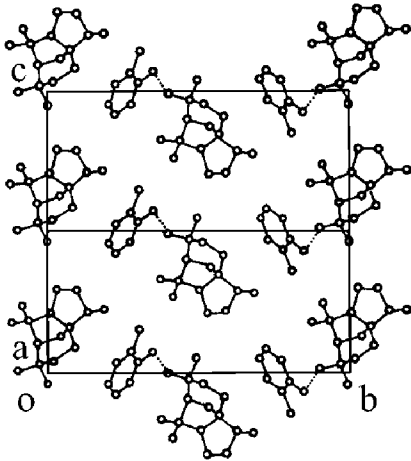


图 2 柏木醇(1)与邻甲基苯酚(5)包结物
晶胞填充沿 *a* 轴投影图

Fig. 2 Packing diagram of drystal along *a* axis for the inclusion compound of cedrol(1) with *o*-cresol (5)

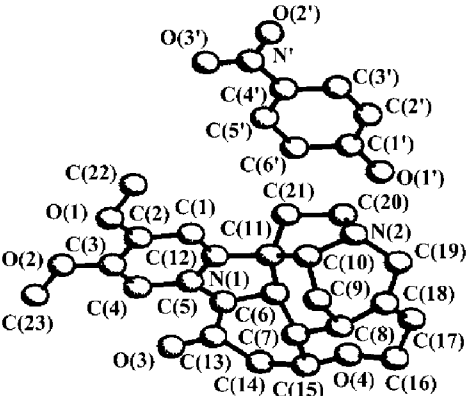


图 3 马钱子碱(2)与对硝基苯酚(11)包结物
晶体立体投影图

Fig. 3 Single crystal stereodrawing of the inclusion compound formed by brucine (2) with *p*-nitrophenol(11)

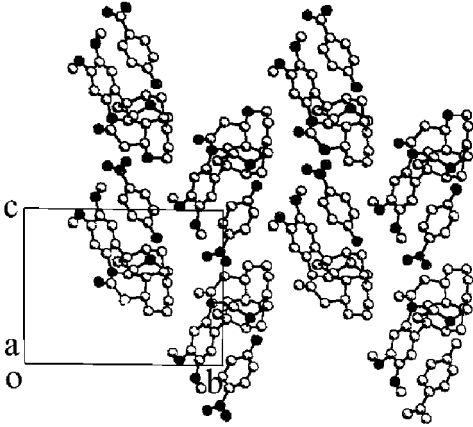


图 4 马钱子碱(2)与对硝基苯酚(11)包结物
晶胞堆积沿 *a* 轴投影图

Fig. 4 Crystal packing diagram of the inclusion compound of brucine (2) with *p*-nitrophenol(11) along *a* axle

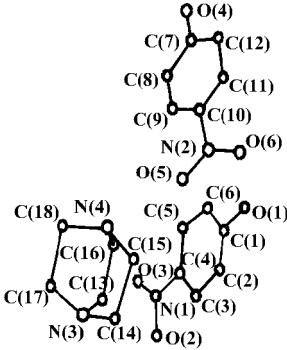


图 5 三乙烯二胺(3)与对硝基苯酚(11)包结物
晶体立体投影图

Fig. 5 Single crystal stereodrawing of the inclusion compound formed by DABCO(3) with *p*-nitrophenol (11)

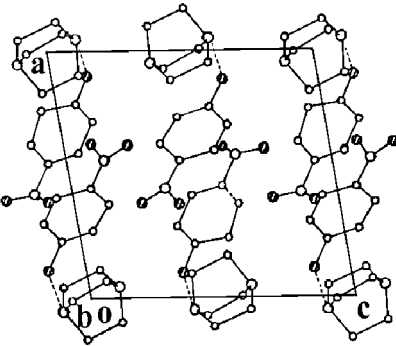


图 6 三乙烯二胺(3)与对硝基苯酚(11)包结物晶胞
堆积沿 *b* 轴投影图

Fig. 6 Crystal packing diagram of the inclusion compound of DABCO (3) with *p*-nitrophenol(11) along *b* axle

2.3 包结物晶体的非线性光学性能

以尿素和 KDP 作为参照样品,对包结物晶体的非线性光学性能的测试结果如下:

(1) (1) + (5), (1) + (6) 与 KDP 相近, (1) + (7) 比尿素弱比 KDP 强, (1) + (10), (1) + (11) 强于尿素.

(2) (2) + (11), (2) + 2,4 - 二硝基苯酚, 均强于尿素.

(3) (3) + (11) 无 SHG 效应.

2.4 讨论

2.4.1 包结化合物的结构 在包结化合物的晶体结构中,主体分子沿晶轴 a , b , c 方向排列的长度及分子体积大小分别为: 柏木醇 $0.599 \text{ nm} \times 0.652 \text{ nm} \times 0.877 \text{ nm}$, 马钱子碱 $0.809 \text{ nm} \times 0.735 \text{ nm} \times 1.001 \text{ nm}$, 三乙烯二胺 $0.291 \text{ nm} \times 0.320 \text{ nm} \times 0.326 \text{ nm}$. 在 (1) + (5) 包结物晶格中,每四个柏木醇分子凭借范德华力沿 a 轴方向堆砌成一个孔径约为 0.75 nm (c 轴方向) $\times 0.72 \text{ nm}$ (b 轴方向), 厚度为 0.43 nm 的上下交错排列的隧道孔, 分子长度为 0.57 nm 的客体分子邻甲苯酚填充到隧道孔之中, 并且主客体分子之间除了范德华力相互作用外, 更主要的是凭借分子间的氢键力 [$\text{O}(1) \cdots \text{HO}(2) - \text{O}(2) \text{ } 0.2705 \text{ nm}$], 将客体分子牢固地固定于隧道孔之中, 构成隧道型包结化合物. (2) + (11) 包结物晶格与前者相似, 每四个马钱子碱分子凭借范德华力沿 a 轴堆砌成一个孔径约为 0.68 nm (c 轴方向) $\times 0.892 \text{ nm}$ (b 轴方向), 厚度为 1.00 nm 的隧道孔, 分子长度为 0.79 nm 的客体分子对硝基苯酚填充到隧道孔中, 凭借分子间的氢键力 [$\text{O}(1) - \text{H}(1) \cdots \text{N}(2) \text{ } 0.2557 \text{ nm}$], 构成隧道型包结化合物. 三乙烯二胺分子较小, 对硝基苯酚分子凭借氢键联系, 堆砌成层状包结化合物.

2.4.2 包结物晶体的 SHG 效应 具有 SHG 效应的晶体要求晶体为非中心对称结构^[9]. 如同对硝基苯胺一样, 对硝基苯酚也难以制备成具有非对称中心的晶体. 在对硝基苯胺分子的 3 - 位引入一个甲基, 可形成点群 m 的 MNA; 我们通过对硝基苯酚与主体分子相互作用, 在包结物晶胞中改变了对硝基苯酚的取向, 使对硝基苯酚在晶胞中成为两个不等价分子, 使包结物晶体具有非中心对称结构. 在 $P2_1$ 空间群 (2 点群) 晶胞中含有两个具有推拉电子转移功能的分子的有机晶体 SHG 效应, 被假设为分子的超极化张量仅由一个不可忽略的张量分量所决定^[10]. 每个分子的电子转移轴通常被视为分子轴, 在分子的超极化率 和晶格的点群已确定的情况下, 分子轴在晶胞中的取向将决定 SHG 效率的大小^[10]. 在

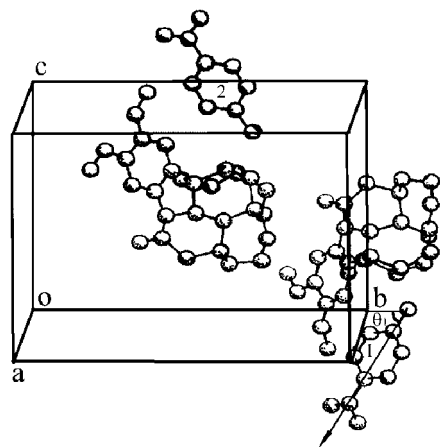


图7 马钱子碱(2)与对硝基苯酚(11)包结物立体填充图

Fig. 7 Crystal packing diagram of the inclusion Compound formed by brucine(2) with *p* - nitrophenol(11)

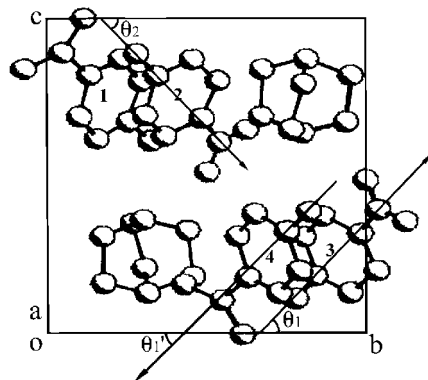


图8 三乙烯二胺(3)与对硝基苯酚(11)包结物沿 a 轴投影图

Fig. 8 Crystal packing diagram of the inclusion compound of DABCO (3) with *p* - nitrophenol(11) along a axle

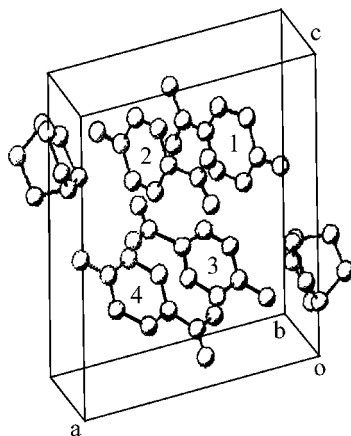


图9 三乙烯二胺(3)与对硝基苯酚(11)包结物立体填充图

Fig. 9 Crystal packing diagram of the inclusion compound of DABCO (3) with *p* - nitrophenol(11)

$P2_1$ 空间群中,二次螺旋 b 轴(单斜轴)与分子轴的夹角 越接近于相位最佳匹配角 $\theta_m 54.37^\circ$,分子取向越有利于 SHG 效率提高^[11]. 在图 7 中,晶胞为单斜晶系,是非中心对称结构,两个对硝基苯酚分子平面夹角为 180° ,距离为 1.2 nm ,约 c 轴的长度, b 轴是二次螺旋轴,电子转移分子轴(1)与它的夹角为 58° ,电子转移分子轴(2)与它的夹角为 122° . 可见,前者接近于相位最佳匹配角 54.37° ,是晶体中不可忽略的三阶张量分量,而发挥作用. 故该晶体呈现 SHG 效应. (3) + (11) 包结物沿 a 轴的晶胞投影图可见图 8,晶体属于 $P2_1$ 晶系,为非中心对称结构; b 轴是二次螺旋轴,电子转移分子轴(3)与它夹角 $\theta_1 = 46^\circ$,电子转移分子轴(2)与它夹角 $\theta_2 = -46^\circ$,都接近于相位最佳匹配角 $\theta_m 54.37^\circ$. 但是,从包结物结构来看(图 9),它属于层状包结物,对硝基苯酚集中排列于层间,1 和 4,2 和 3 彼此平行,1 和 2,1 和 3,2 和 4 的夹角只为 3.7° ,而且 1 和 2 以及 3 和 4 的偶极矩的方向相反,存在较强的 堆积作用. 由于 1 和 2,3 与 4 相反的分子轴与晶体 b 轴夹角为 $\theta_1 = 46^\circ$ 和 $\theta_1 = -46^\circ$, $\theta_2 = -46^\circ$ 和 $\theta_2 = 46^\circ$,使其超极化张量抵消为零,故 SHG 效应很小. 可见,虽然 (3) + (11) 晶体具有非对称中心结构,但是由于固态超分子的特定堆砌结构,即 值分子偶极相反的平行堆砌,也可以造成晶体 SHG 效应很差.

2.5 结论

刚性的、带有可形成氢键的官能团的球形主体分子具有一定的包结能力. 包结物的结构特征随主体分子的体积大小而发生改变,可从隧道型(channel)如(1) + (5)和(2) + (11)变为夹层型如(3)

+ (11). 具有单官能团的、手性球形主体分子与具有值的客体分子形成的包结物晶体往往具有 SHG 效应,是制备二阶有机非线性光学材料的有效方法. 由单一种 值有机分子构成的非中心对称晶体,一般而言,大多具有 SHG 效应;但是,由(3)和(11)分子构成的超分子体系,虽然晶体具有非中心对称结构和含有 值分子,由于包结物堆砌结构的特点,也可以对 SHG 效应造成不利影响.

References

- 1 Atwood, J. ; MacNicol, D. ; Davies, E. ; Vogtle, F. ; Lehn, J. M. " *Comprehensive Supramolecular Chemistry* ", Vol. 6 , ed. by MacNicol, D. D. ; Toda, F. ; Bishop, R. , Published in Oxford - New York - Tokyo, Elsevier ,1997 ,pp. 1 ~ 25
- 2 Weber, E. ; Csoregh, I. ; Stensland, B. ; Czugler, M. J. *Am. Chem. Soc.* ,1984 ,106 ,3297.
- 3 Weber, E. ; Csoregh, I. ; Ahrendet J. ; Finge, S. J. *Org. Chem.* ,1988 ,53 ,5831.
- 4 Weber, E. ; Csoregh, I. ; Stensland, B. ; Czugler, M. J. *Am. Chem. Soc.* ,1984 ,106 ,3297.
- 5 Toda, F. ; Ward, D. L. ; Hart, M. *Tetrahedron Lett.* ,1981 ,22 ,3865.
- 6 Guo, W. S. ; Zhu, F. ; Yu, Z. J. ; Wu, Y. ; L ü, Y. ; Guo, F. ; Zheng, Q. T. *Acta Chimica Sinica* ,1998 ,56 ,812 (in Chinese) .
- 7 Meng J. B. ; Fu, D. C. ; Wang, Y. M. *Science in China (B)* ,1995 ,460 (in Chinese) .
- 8 Guo, W. S. ; L ü, Y. ; Yang, Q. ; Zhu, Q. L. ; L ü, Z. G. ; Li, Y. ; Zheng, Q. T. *Acta Pharmaceutica Sinica* ,1994 ,29 ,829 (in Chinese) .
- 9 Ye, C. *Approch in Chemistry* ,1991 , (11) ,1 (in Chinese) .
- 10 Zyss, J. ; Oudar J. L. *Phys. Rev. A* , 1982 ,26 ,2028.
- 11 Bailey, R. T. ; Cruickshank, F. R. ; Pugh, D. ; Sherwood, J. N. *Acta Crystallographica* ,1991 ,A47 ,147.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua - Zhen)